

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Inventors: Atsushi UEDA et al.

Application No.: New Application

Filed: May 24, 2001

For: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY AND NON-AQUEOUS  
ELECTROLYTE

j1046 U.S. PTO  
09/863463  
05/24/01

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner of Patents  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

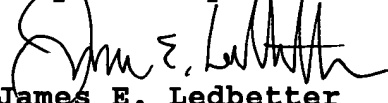
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2000-162008, Filed May 31, 2000.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

  
James E. Ledbetter

Registration No. 28,732

Date: May 24, 2001

JEL/ejw  
ATTORNEY DOCKET NO. L7016.01117  
STEVENS, DAVIS, MILLER & MOSHER, L.L.P.  
1615 L Street, NW, Suite 850  
P.O. Box 34387  
Washington, DC 20043-4387  
Telephone: (202) 785-0100  
Facsimile: (202) 408-5200

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1046 U.S. PTO  
09/863463  
05/24/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-162008

出 願 人

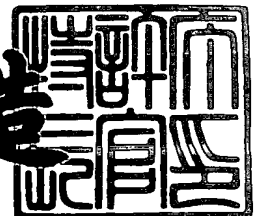
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2001年 4月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3036131

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205010069

【提出日】 平成12年 5月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 上田 敦史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 岩本 和也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 芳澤 浩司

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

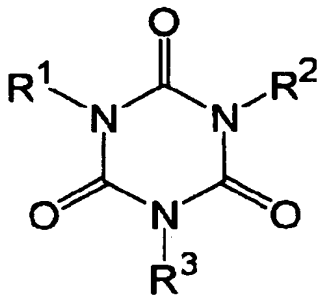
【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池および非水電解液

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極と、有機溶媒に電解質塩を溶解した非水電解液を備えた非水電解質電池において、前記非水電解液中に、

【化 1】



(式中  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子及び直鎖または分岐のアルキル基のいずれかを表す。) で表される化合物を含有することを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 前記化合物が、イソシアヌル酸トリス (2-カルボキシエチル) またはその誘導体の少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 3】 前記化合物が、イソシアヌル酸トリス (2-メトキシカルボキシエチル) であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 4】 前記有機溶媒が炭酸エステル類、環状カルボン酸エステル類及びリン酸エステル類からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

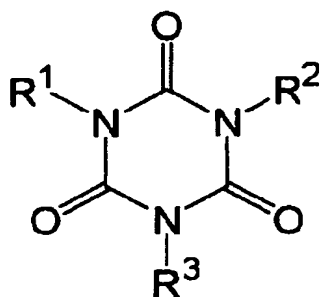
【請求項 5】 前記化合物の含有量が、非水電解液に対して 0.01 重量%以上 20 重量%未満であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 6】 前記負極が炭素材料からなることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 7】 前記炭素材料がメソフェーズ小球体を高温で黒鉛化したものであることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質電池。

【請求項 8】 有機溶媒に電解質塩を溶解した非水電解液において、前記非水電解液中に、

【化 2】



(式中  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子及び直鎖または分岐のアルキル基のいずれかを表す。) で表される化合物を含有することを特徴とする非水電解液。

【請求項 9】 前記化合物が、イソシアヌル酸トリス (2-カルボキシエチル) またはその誘導体の少なくとも一種であることを特徴とする請求項 8 記載の非水電解液。

【請求項 10】 前記化合物が、イソシアヌル酸トリス (2-メトキシカルボキシエチル) であることを特徴とする請求項 8 記載の非水電解液。

【請求項 11】 前記有機溶媒が炭酸エステル類、環状カルボン酸エステル類及びリン酸エステル類からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機化合物であることを特徴とする請求項 8 記載の非水電解液。

【請求項 12】 前記化合物の含有量が、非水電解液に対して 20 重量%であることを特徴とする請求項 8 記載の非水電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質電池、特に、非水電解液の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

現在、非水電解質電池では、非水電解液を構成する有機溶媒として、炭酸エチ

レン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジプロピル、プロピオン酸メチル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジメトキシエタン等の単体または混合物が使用され、電解質塩として、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等の単品または混合物が使用されている。特に、電導度が良好であり環境上安全であることから、有機溶媒として炭酸エステル類、電解質塩として $\text{LiPF}_6$ が主に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような有機溶媒及び電解質塩からなる非水電解液を用いて作成した電池を充電状態で保存した場合、電極材料と有機溶媒及び電解質塩が反応を起こし、非水電解液が分解され、保存後の電池の容量が低下する傾向にある。特に、負極材料として炭素材料を用いた二次電池では、負極での電解液の還元反応が促進され、前記傾向が一層強くなる。

【0004】

本発明は、このような充電保存時の非水電解液の劣化、特に負極材料と非水電解液の反応を抑制し、保存特性に優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。

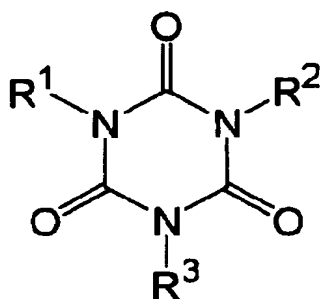
【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、正極と、負極と、有機溶媒に電解質塩を溶解した非水電解液を備えた非水電解質電池において、前記非水電解液中に、

【0006】

【化 3】



【0007】

(式中 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子及び直鎖または分岐のアルキル基(アルキル基中にヒドロキシル基、カルボキシル基、アルデヒド基、カルボニル基またはエーテル結合、エステル結合を含んでもよい)のいずれかを表す。)で表される化合物を含有させるものである。この化合物が電解液に添加された場合、負極表面上に皮膜を形成し電解液と負極との接触を抑制する。これにより、負極上での電解液の分解反応を低減させることができる。

【0008】

特に、本発明は、その様態として、(化3)で表される化合物において、式中 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ が、各々独立にカルボキシル基を有するアルキル基またはエステル結合を含むアルキル基のいずれかであることが好ましい。さらに、(化3)で表される化合物がイソシアヌル酸トリス(2-カルボキシエチル)またはその誘導体(イソシアヌル酸トリス(2-メトキシカルボキシエチル))であることが望ましい。)の少なくとも一種であることが好ましい。これは、負極上で(化3)で表される化合物の一種が皮膜を形成する際に、その有機化合物がカルボキシル基を有している場合、それらが負極上の活性点と積極的に反応するため、負極上の活性点の反応性が低下し、負極上での電解液の分解をさらに抑制することが可能となるためである。エステル結合を有している場合でも、エステル結合が分解したカルボキシル基やヒドロキシル基により同様の効果が得られる。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明における非水電解液は、有機溶媒と、その溶媒に溶解する電解質塩とか



ら構成されている。有機溶媒としては、例えば、炭酸エチレン (EC)、炭酸プロピレン (PC)、炭酸ブチレン (BC) などの環状炭酸エステル類、炭酸ジメチル (DMC)、炭酸ジエチル (DEC)、炭酸エチルメチル (EMC)、炭酸ジプロピル (DPC) などの非環状炭酸エステル類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル類、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、1, 2-ジエトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME) 等の非環状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリメチルやリン酸トリメチルなどのリン酸エステル類、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、炭酸プロピレン誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでも炭酸エステル類、環状カルボン酸エステル類及びリン酸エステル類からなる群より選ばれた少なくとも一種類の有機化合物を含むことが好ましく、特に、環状カルボン酸エステル類及びリン酸エステル類からなる群より選ばれた少なくとも一種類の有機化合物を含むことが好ましい。これは、これらの引火点及び発火点が非常に高いことから、より安全性に優れた電池が得られるためである。

#### 【0010】

これらの有機溶媒に溶解する電解質塩としては、例えば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド骨格を有する塩 ( $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3$

$\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{NLi}$ 等)、メサイド骨格を有する塩( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 等)を挙げることができ、これらを使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合わせ使用することができるが、特に $\text{LiPF}_6$ を含ませることがより好ましい。リチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましい。特に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

## 【0011】

また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三フッ化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

## 【0012】

また、有機固体電解質に上記非水電解液を含有させたゲル電解質を用いることもできる。上記有機固体電解質とは、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などの高分子マトリックス材料が有効である。特に、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体やポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキサイドの混合物が好ましい。

## 【0013】

本発明で用いられる負極材料としては、リチウム、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素材料、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等のリチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。

## 【0014】

特に、負極材料が炭素材料であると本発明の効果が大きい。炭素質材料としては、コークス、熱分解炭素類、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維（ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系、気相成長炭素系）、不定形炭素、有機物の焼成された炭素などが挙げられ、これらは単独でも、組み合わせて

用いてもよい。なかでもメソフェーズ小球体を黒鉛化したもの、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料が好ましい。含有量としては0～10重量%が好ましい。

#### 【0015】

正極活物質は、一般に非水電解質電池として用いることができるものが使用できる。例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 1.2$ ) が挙げられる。

#### 【0016】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を、図面を参照しながら説明する。

#### 【0017】

##### (実施例1)

図1に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図1において、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回されてケース1内に収納されている。そして上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。以下、正、負極板等について詳しく説明する。

#### 【0018】

正極は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ とを混合し、900℃で10時間焼成して合成した $\text{LiCoO}_2$ の粉末の重量に対して、アセチレンブラック3%、フッ素樹脂系結着剤7%を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させて正極合剤ペーストとした。厚さ30μmのアルミ箔に正極合剤ペーストを塗工し、乾燥後圧延して厚さ0.18mm、幅37mm、長さ390mmの正極板とした。

#### 【0019】

負極はメソフェーズ小球体を2800℃の高温で黒鉛化したもの（以下メソフェーズ黒鉛と称す）を用いた。このメソフェーズ黒鉛の重量に対して、スチレン／ブタジエンゴム5%を混合した後、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁

させてペースト状にした。そしてこの負極合剤ペーストを厚さ 0. 0 2 m m の C u 箔の両面に塗工し、乾燥後圧延して、厚さ 0. 2 0 m m 、幅 3 9 m m 、長さ 4 2 0 m m の負極板とした。

## 【 0 0 2 0 】

そして、正極板にはアルミニウム製、負極板にはニッケル製のリードをそれぞれ取り付け、厚さ 0. 0 2 5 m m 、幅 4 5 m m 、長さ 9 5 0 m m のポリプロピレン製セパレータを介して渦巻状に巻回し、直径 1 7. 0 m m 、高さ 5 0. 0 m m の電池ケースに納入した。

## 【 0 0 2 1 】

電解液には炭酸エチレンと炭酸ジエチルを 3 0 : 7 0 の体積比で混合した溶媒に 1 モル／リットルの  $\text{LiPF}_6$  を溶解し、さらにイソシアヌル酸トリス（2-カルボキシエチル）を電解液に対してそれぞれ 0. 2 重量%、0. 5 重量%、1. 0 重量% 添加したものをを用いた。これを注液した後封口し、本発明の電池 1 ~ 3 とした。

## 【 0 0 2 2 】

## （実施例 2）

イソシアヌル酸トリス（2-カルボキシエチル）の代わりに、イソシアヌル酸トリス（2-メトキシカルボキシエチル）を用いて実施例 1 と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池 4 ~ 6 とした。

## 【 0 0 2 3 】

## （実施例 3）

電解液として  $\gamma$ -ブチロラクトンに 1 モル／リットルの  $\text{LiPF}_6$  を溶解し、さらにイソシアヌル酸トリス（2-カルボキシエチル）を電解液に対してそれぞれ 0. 2 重量%、0. 5 重量%、1. 0 重量% を添加したものをを用いて実施例 1 と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池 7 ~ 9 とした。

## 【 0 0 2 4 】

## （実施例 4）

イソシアヌル酸トリス（2-カルボキシエチル）の代わりに、イソシアヌル酸トリス（2-メトキシカルボキシエチル）を用いて実施例 3 と同様に渦巻型の筒

型電池を構成した。これを本発明の電池10～12とした。

【0025】

(実施例5)

電解液としてリン酸トリメチルに1モル／リットルの $\text{LiPF}_6$ を溶解し、さらにイソシアヌル酸トリス(2-カルボキシエチル)を電解液に対してそれぞれ0.2重量%、0.5重量%、1.0重量%を添加したものをを用いて実施例1と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池13～15とした。

【0026】

(実施例6)

イソシアヌル酸トリス(2-カルボキシエチル)の代わりに、イソシアヌル酸トリス(2-メトキシカルボキシエチル)を用いて実施例5と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池16～18とした。

【0027】

(比較例1)

イソシアヌル酸トリス(2-カルボキシエチル)を添加しないこと以外は実施例1と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池1とした。

【0028】

(比較例2)

イソシアヌル酸トリス(2-カルボキシエチル)を添加しないこと以外は実施例3と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池2とした。

【0029】

(比較例3)

イソシアヌル酸トリス(2-カルボキシエチル)を添加しないこと以外は実施例5と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池3とした。

【0030】

次に、本発明の電池1～18と比較の電池1～3を各5セルずつ用意して、環境温度20℃で、充電電圧4.2V、充電時間2時間で制限電流500mAの定電圧充電を行った充電状態の電池の1Aでの放電特性を調べた後、充電状態で80℃5日間保存試験を行い、保存後の電池についても同様の条件で充電、放電を

行い保存後の容量回復率（保存後の容量／保存前の容量×100（％））を求めた結果を（表1）に示す。

【0031】

【表1】

	電解液	添加剤	添加量 (重量%)	保存後 回復率
電池1	1.0M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC (30/70) (体積%)	イソシアヌル酸トリス(2-カルボキシエチル)	0.2	82.4%
電池2			0.5	89.8%
電池3			1.0	90.1%
電池4		イソシアヌル酸トリス(2-メトキシカルボキシエチル)	0.2	83.3%
電池5			0.5	90.1%
電池6			1.0	90.3%
比較電池1				66.5%
電池7	1.0M LiPF <sub>6</sub> γ-ブチロラクトン	イソシアヌル酸トリス(2-カルボキシエチル)	0.2	82.1%
電池8			0.5	83.5%
電池9			1.0	83.9%
電池10		イソシアヌル酸トリス(2-メトキシカルボキシエチル)	0.2	85.7%
電池11			0.5	87.1%
電池12			1.0	87.9%
比較電池2				45.3%
電池13	1.0M LiPF <sub>6</sub> リン酸トリメチル	イソシアヌル酸トリス(2-カルボキシエチル)	0.2	73.5%
電池14			0.5	77.9%
電池15			1.0	80.3%
電池16		イソシアヌル酸トリス(2-メトキシカルボキシエチル)	0.2	77.3%
電池17			0.5	79.8%
電池18			1.0	81.2%
比較電池3				38.7%

【0032】

（表1）から、本発明の電池1～18の保存後の容量回復率は、添加剤を加えない比較の電池1～3の容量回復率に比べて非常に良好であり、明らかに、実施例で添加した有機化合物に効果が有ることが認められた。

【0033】

（実施例7）

また、この有機化合物の含有量に対する検討を行った結果を図2に示した。尚、電池は有機化合物の含有量を変化させた以外は実施例1～6と同様に作製し、

試験も同様に行った。図 2 から明らかなように、0.01 重量%で、すでに電池の保存後の容量維持率に効果が認められた。ただし、20 重量%では逆に電池の放電特性そのものが悪くなり始めた。これは電解液自身の電気伝導度が減少したためと考えられる。従って、(化 3) で表される化合物の含有量は 20 重量%未満であることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、添加した化合物の少なくとも一種を添加することにより、この化合物が負極表面上に皮膜を形成し電解液と負極との接触を抑制し、負極上での電解液の分解反応を低減させることができ、従って、保存特性に優れた信頼性の高い電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例および比較例における円筒形電池の縦断面図

【図 2】

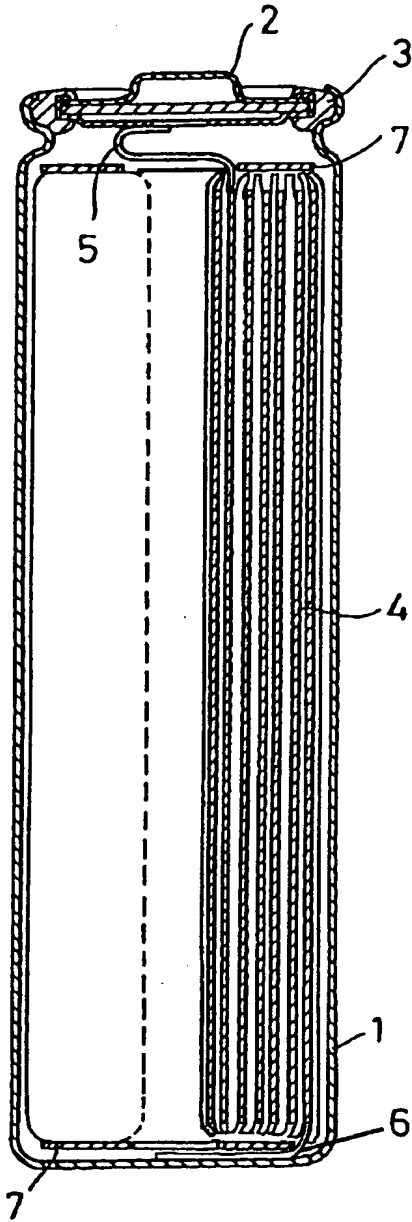
実施例における添加剤の添加量と容量回復率の関係を示す図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

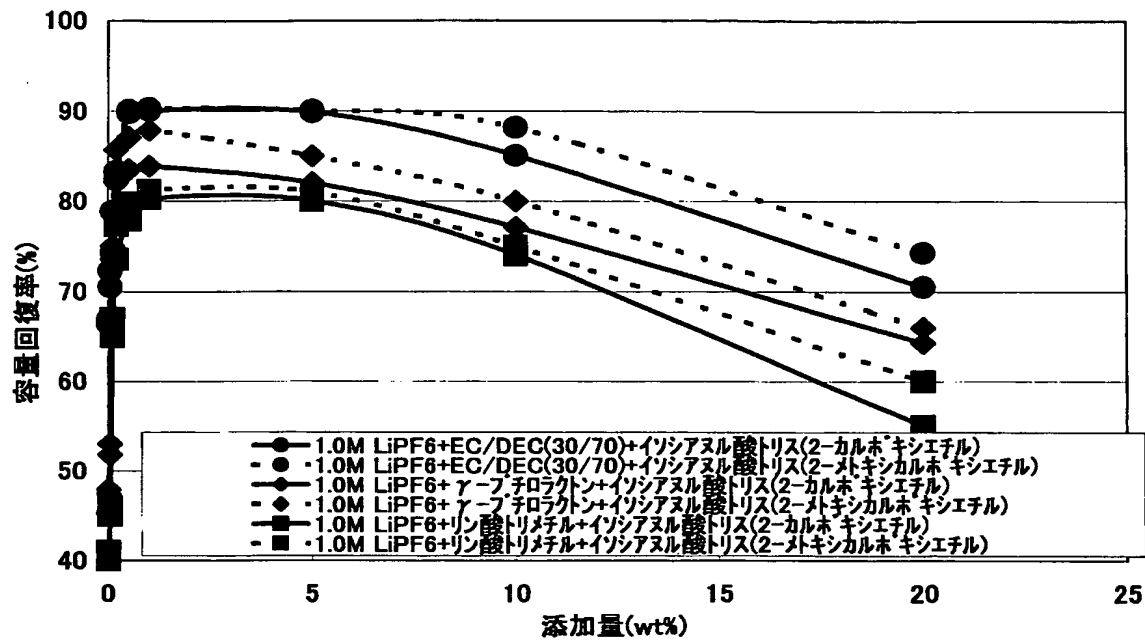
【書類名】 図面

【図 1】





【図 2】



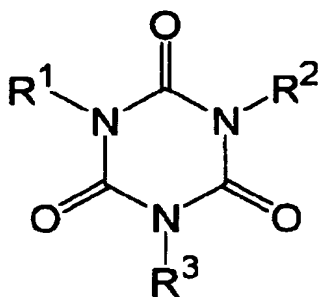
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温保存特性に優れた電池を提供する。

【解決手段】 正極と、負極と、有機溶媒に電解質塩を溶解した非水電解液を備えた非水電解質電池において、前記非水電解液中に、

【化 1】



（式中  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子及び直鎖または分岐のアルキル基のいずれかを表す）で表される化合物を含有する構成とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏 名 松下電器産業株式会社